

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C25C 5/00, C25B 1/00, C25C 5/02</b>	<b>A1</b>	(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 95/33871</b> (43) Date de publication internationale: 14 décembre 1995 (14.12.95)
---	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/BE95/00050

(22) Date de dépôt international: 23 mai 1995 (23.05.95)

(30) Données relatives à la priorité:  
9400555 3 juin 1994 (03.06.94) BE(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): UNIVER-  
SITE LIBRE DE BRUXELLES [BE/BE]; Avenue Franklin-  
Roosevelt 50-52, B-1050 Ixelles (BE).

(72) Inventeurs; et

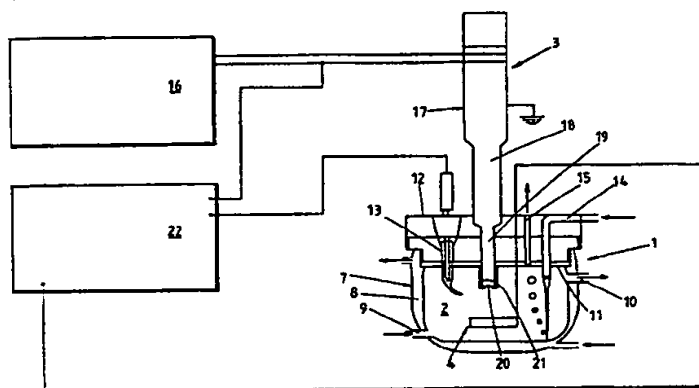
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): REISSE, Jacques  
[BE/BE]; Avenue A. Huysmans 77, Boîte 1, B-1050  
Bruxelles (BE). DEPLANCKE, Jean-Luc [BE/BE]; Rue  
d'Italie 7, B-7090 Braine-Le-Comte (BE). WINAND, René  
[BE/BE]; Avenue Jean-XXIII 24, B-1330 Rixensart (BE).(74) Mandataires: CALLEWAERT, J. etc.; GEVERS Patents,  
Holidaystraat 5, B-1831 Diegem (BE).(81) Etats désignés: AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN,  
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG,  
KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW,  
MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ,  
TM, TT, UA, UG, US, UZ, VN, brevet européen (AT, BE,  
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG), brevet ARIPO (KE, MW, SD, SZ,  
UG).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: DEVICE FOR THE PRODUCTION OF ULTRAFINE POWDERS

(54) Titre: DISPOSITIF POUR LA PRODUCTION DE POUDRES ULTRAFINES



## (57) Abstract

Process and device for the production of ultrafine powders, whereby there is provided, in an electrolysis cell (1), an electrolytic bath (2) wherein electrodes (3 and 4) are dipped and containing elements in solution for forming said powders, a high density pulsed electrolysis current being generated between said electrodes (3 and 4) and pressure waves being emitted from the electrode (3) next to which the powder is formed.

## (57) Abrégé

Procédé et dispositif pour la production de poudres ultrafines, suivant lequel on forme, dans une cellule d'électrolyse (1) un bain électrolytique (2) dans lequel plongent des électrodes (3 et 4) et contenant des éléments en solution destinés à former les poudres susdites, un courant d'électrolyse pulsé à haute densité étant créé entre ces électrodes (3 et 4) et des ondes de pression étant mises à partir de l'électrode (3) à proximité de laquelle la poudre est formée.

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
AU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KR	République de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KZ	Kazakhstan	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LK	Sri Lanka	SN	Sénégal
CN	Chine	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	LV	Lettonie	TG	Togo
CZ	République tchèque	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
FI	Finlande	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
FR	France			VN	Viet Nam
GA	Gabon				

- 1 -

**"Dispositif pour la production de poudres ultrafines"**

La présente invention est relative à un procédé pour la production de poudres ultrafines, suivant lequel on forme dans une cellule d'électrolyse un bain électrolytique dans lequel plongent des électrodes et contenant des éléments, notamment des ions métalliques, en solution destinés à former les poudres susdites, un courant d'électrolyse à haute densité étant créé entre ces électrodes et des ondes de pression étant émises à partir de l'électrode à proximité de laquelle la poudre est formée.

L'obtention de poudres fines, d'un diamètre compris entre 1 et 10  $\mu$ , à ultrafines d'un diamètre inférieur à 1  $\mu$  par électrolyse a été largement étudiée.

Un des buts essentiels de la présente invention est de proposer un procédé d'électrolyse permettant une réduction importante du diamètre des poudres par rapport aux procédés d'électrolyse connus.

La réduction du diamètre des poudres permet, en effet, de réduire la température de frittage de celle-ci et dès lors autorise l'obtention de pièces de forme complexe à des températures relativement basses.

Par ailleurs, des poudres ultrafines permettent d'obtenir des matériaux composés de très petits cristaux dont les propriétés mécaniques, électriques, magnétiques, optiques, chimiques etc. sont modifiées notamment par la présence d'un volume relativement important de joints entre les cristaux et par un rapport surface/volume élevé.

- 2 -

Ainsi, l'invention vise aussi bien l'obtention de poudres céramiques que de poudres métalliques ultrafines.

Il est bien connu que la production de poudres par électrolyse ne peut être réalisée qu'à condition d'être en présence d'une germination tridimensionnelle, c'est-à-dire de créer en continu de nouveaux germes de cristallisation. Ces conditions sont généralement obtenues en diminuant la concentration en ions dans la solution et/ou en travaillant à haute densité de courant. Dans ces cas, en effet, la vitesse d'apport par diffusion des ions devant réagir à la surface d'une des électrodes devient insuffisante pour compenser l'apport de charges à cette électrode. De plus, une réaction électrochimique secondaire a lieu simultanément à la consommation de ces ions. Cette réaction, qui a normalement lieu en milieu aqueux, correspond le plus souvent, dans le cas d'une réaction cathodique, à la consommation de protons avec dégagement d'hydrogène gazeux. La densité de courant pour laquelle la consommation des ions à la surface de l'électrode précitée est égale à l'apport maximum par diffusion des ions vers cette surface (gradient de concentration maximum) est appelée : "densité de courant limite de diffusion". Il convient donc, pour former des poudres et pour détacher les particules, devant former ces poudres, de cette électrode, de travailler à une densité de courant proche ou supérieure à la densité de courant limite de diffusion des ions considérés. Par ailleurs, des études de germination ont montrés que plus la densité de courant de dépôt est élevée, plus la fréquence de germination et donc le nombre de germes est élevée et plus la taille des germes est réduite.

De ceci résulte donc que, pour obtenir des poudres de plus en plus fines, il convient de travailler à la densité de courant la plus élevée possible en

- 3 -

veillant toutefois à ce que celle-ci ne dépasse pas trop la densité de courant limite de diffusion pour limiter la réaction électrochimique secondaire dont question ci-dessus.

5 En résumé, pour obtenir par électrolyse des poudres ultrafines avec un bon rendement de courant, il convient de satisfaire simultanément aux critères contradictoires suivants :

10 1) être en présence d'une germination tridimensionnelle;

2) travailler avec la densité de courant la plus élevée possible;

3) être proche ou au-delà de la densité de courant limite de diffusion;

15 4) ne pas trop dépasser la valeur de la densité de courant limite de diffusion.

Des recherches récentes ont dès lors surtout porté sur l'augmentation de la densité de courant limite de diffusion  $J_{dl}$ . Cette dernière augmente si la concentration en ions en solution et l'agitation de l'électrolyte augmentent.

20 Ainsi, il s'est avéré que l'utilisation d'ondes de pression pour agiter l'électrolyte a un effet bénéfique sur l'augmentation de la densité de courant limite de diffusion et donc sur l'augmentation de la densité de courant de production des poudres ultrafines. Cette irradiation est effectuée soit extérieurement à la cellule, soit par immersion dans l'électrolyte d'une corne génératrice d'ultrasons qui peut être indépendante des électrodes ou faire fonction d'électrode.

30 Une autre technique pour obtenir des poudres fines avec un bon rendement de courant d'électro-déposition, indépendante de celle qui consiste à agiter l'électrolyte par l'application d'ondes de pression, consiste à utiliser des courants d'électrolyse pulsés.

35 Ainsi, pendant le temps de passage ( $T_{on}$ ) du courant

- 4 -

d'électrolyse la densité de celui-ci est très élevée et souvent nettement supérieure à la densité de courant limite de diffusion ( $J_{dl}$ ). Ceci a comme résultat que la couche de diffusion, à proximité de l'électrode où le dépôt doit avoir lieu, s'appauvrit complètement en ions. Toutefois, en maintenant ce temps de passage très court, les réactions électrochimiques secondaires, dont question ci-dessus ne consomment qu'une faible quantité des électrons disponibles. Pendant le temps d'interruption du courant d'électrolyse ( $T_{off}$ ) la couche de diffusion se recharge en ions et le cycle peut se poursuivre. Cette technique permet de travailler avec une densité de courant de dépôt beaucoup plus élevée que celle que l'on pourrait maintenir en courant d'électrolyse continu, tout en conservant un bon rendement.

L'invention vise à proposer un procédé d'électrolyse pour la formation de poudres ultrafines par une combinaison particulière d'un type de courant d'électrolyse avec des ondes de pression qui, d'une manière tout à fait imprévisible, permettent de réduire considérablement les dimensions des particules de la poudre obtenue, comparé à celles des particules obtenues par les procédés connus précités.

A cet effet, suivant l'invention, l'on crée entre les électrodes un courant d'électrolyse pulsé auquel sont superposées des ondes de pression émises à partir de l'électrode à proximité de laquelle la poudre est formée, d'une manière telle que ces ondes sont dirigées sensiblement parallèlement à la direction suivant laquelle les ions se déplacent dans le bain électrolytique lorsque ce courant d'électrolyse pulsé est appliqué.

Avantageusement, l'on utilise des ondes de pression pulsées qui sont de préférence déphasées par rapport au courant d'électrolyse pulsé.

- 5 -

Par le terme "déphasé" l'on entend, dans le contexte de la présente invention, qu'une impulsion de courant est suivie temporellement (avec ou sans recouvrement partiel) par une impulsion d'ondes de pression.

Suivant une forme de réalisation particulière de l'invention, l'on applique, comme ondes de pression, des ondes ultrasonores généralement d'une fréquence de l'ordre de 20 à 25 kHz.

L'invention concerne également un dispositif pour la production de poudres ultrafines, notamment pour la mise en oeuvre du procédé précité.

Ce dispositif est caractérisé par le fait qu'il comprend une cellule d'électrolyse à haute densité de courant et au moins deux électrodes destinées à plonger, à une certaine distance l'une de l'autre, dans un bain électrolytique contenu dans la cellule, une des électrodes étant connectée à un générateur d'ondes de pression, de manière à émettre dans le bain électrolytique des ondes de pression à partir de cette électrode suivant la direction de déplacement des ions lors de l'électrolyse, des moyens étant prévus pour créer entre ces électrodes un courant d'électrolyse pulsé.

D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après, à titre d'exemple non limitatif, d'une forme de réalisation particulière du procédé suivant l'invention pour la fabrication de poudres métalliques ultrafines par sonoélectrochimie et d'un dispositif particulier pour la mise en oeuvre de ce procédé, avec référence aux dessins annexés.

La figure 1 est une vue schématique de ladite forme de réalisation particulière d'un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé de fabrication de poudres métalliques ultrafines par sonoélectrochimie.

- 6 -

La figure 2 est une représentation schématique d'un graphique montrant simultanément l'évolution dans le temps, lors de l'électrolyse, de la densité de courant d'électrolyse appliqué aux électrodes et de l'énergie émise par le générateur d'ultrasons en fonction du temps, dans un cas particulier du procédé suivant l'invention.

La figure 3 représente un graphique montrant la répartition granulométrique des particules de la poudre obtenue par l'application d'une forme de réalisation particulière du procédé suivant l'invention.

La présente invention est relative à un procédé pour la production de poudres ultrafines dont le diamètre moyen peut être de l'ordre de  $0,1 \mu$ .

Suivant ce procédé, on forme dans une cellule d'électrolyse 1, telle que représentée à la figure 1, un bain électrolytique 2 dans lequel plongent une cathode 3 et une anode 4. Ce bain 2 contient des éléments, notamment des ions métalliques, destinés à former les poudres susdites. Ce bain peut être constitué d'une solution aqueuse, d'une solution organique ou de sels fondus, ceci suivant la nature des poudres à former. Il peut par exemple s'agir de poudres céramiques ou de poudres métalliques ultrafines.

Un courant d'électrolyse à haute densité est créé entre ces électrodes 3 et 4 et des ondes de pressions sont émises à partir de l'électrode 3 à proximité de laquelle la poudre est formée.

L'obtention de poudres métalliques par électrochimie est connue depuis très longtemps et est l'objet d'un nombre considérable de publications et de livres de référence.

Ainsi, "Calusaru, A., "Electrodeposition of metal powders", Material Science Monographs, 3, Amsterdam, 1979" concerne la formation de poudres



- 7 -

métalliques par électrolyse à courant continu sans utilisation d'ondes de pression.

Par contre, dans "Walker R. and Duncan S.J., Surface Technology, 23, 301-321, 1984", on fait, en plus, mention de la formation de poudres par électrolyse à courant continu, l'électrolyse étant effectuée dans un bain à ultrasons, ceci dans le but de provoquer une agitation du bain électrolytique et ainsi d'augmenter la densité de courant limite de diffusion, dont déjà question ci-dessus, dans l'introduction de la description.

Par ailleurs, dans "Puippe J.C. and Ibl N., Plating and Surface Finishing, 67, 68-72, 1980", il a été fait mention de l'application d'un courant d'électrolyse pulsé.

Il résulte de cette littérature que le choix des paramètres de base de la composition du bain et des conditions d'électrolyse, telles que densité de courant et agitation éventuelle du bain, dépendent essentiellement de la nature des poudres à fabriquer. Il est ainsi possible d'obtenir, par électrolyse, dans différents milieux aqueux, organiques et sels fondus, des poudres métalliques pour la quasi totalité des métaux repris dans le tableau de Mendeleïev.

Dans le cadre de la présente invention, on s'inspirera, par conséquent, de la littérature précitée pour le choix des différents paramètres de base en fonction de la nature des poudres.

Les caractéristiques qui différencient essentiellement le procédé, suivant l'invention, par rapport aux procédés connus, dont question ci-dessus, est le fait que l'on crée entre les électrodes 3 et 4 un courant d'électrolyse pulsé approprié auquel sont superposées les ondes de pression précitées qui sont donc émises à partir de l'électrode à proximité de laquelle la poudre est formée.

- 8 -

Le choix de l'amplitude et de la fréquence de ce courant d'électrolyse pulsé ainsi que des ondes de pression appliquées, pour obtenir le rendement maximum, sont avantageusement déterminées expérimentalement pour  
5 chaque type de poudre en s'inspirant des données de base décrites dans la littérature précitée.

Quoiqu'en principe la fréquence des ondes de pression appliquée peut varier entre quelques Hertz et quelques mégahertz, il s'est avéré avantageux d'utiliser  
10 des ondes ultrasonores. Le domaine de fréquence de 20 à 25 kHz paraît bien adapté au but recherché.

Suivant l'invention, il a été constaté qu'une amélioration substantielle a été obtenue en superposant sur le courant d'électrolyse pulsé des ondes  
15 de pression pulsées qui sont avantageusement déphasées par rapport au courant d'électrolyse pulsé.

En effet, une succession de croissance de grains extrêmement fins est ainsi obtenue sous haute densité de courant et agitation violente provoquant un  
20 arrachage de ces grains par implosion des bulles de cavitation obtenue sous l'effet de ces ondes de pression. Il a été constaté que les poudres produites dans ces conditions ont un diamètre moyen de l'ordre du 0,1  $\mu$ .

Ce résultat surprenant est notamment obtenu grâce à l'utilisation de la surface plane d'une électrode cylindrique (anode ou cathode), comme  
25 générateur d'ondes de pression, simultanément à son utilisation comme surface de dépôt et au choix d'un courant d'électrolyse pulsé auquel sont superposées des  
30 ondes de pression, qui sont de préférence des pulsations d'ondes de pression déphasées par rapport au courant d'électrolyse pulsé.

L'électrodéposition sous courant intense et  
35 l'irradiation d'un milieu liquide par des ondes de pression de grande amplitude sont des phénomènes non

- 9 -

linéaires. En conséquence, la réponse d'un système soumis à la fois à un courant électrique d'électro-déposition et à une irradiation ultrasonore intense ne peut être prévue sur base de connaissances de la réaction du milieu de chacune de ces perturbations et ceci d'autant plus que les perturbations sont de type impulsif. Ceci explique probablement le gain spectaculaire et imprévisible sur la réduction du diamètre des poudres obtenues comparé aux techniques appliquées jusqu'à présent.

La figure 2 est, comme déjà indiqué ci-dessus, une représentation schématique d'un graphique permettant d'illustrer la superposition d'un courant d'électrolyse pulsé 5, représenté en traits fins, avec des ondes ultrasonores pulsées 6, représentées en traits plus épais.

Dans ce graphique, la densité de courant est donnée en ordonnée et le temps en abscisse.

$T_{ON}^{EC}$  indique la durée d'une impulsion et  $T_{OFF}^{EC}$  le temps qui s'écoule entre deux impulsions successives de ce courant.

$T_{ON}^{US}$  indique la durée d'une impulsion et  $T_{OFF}^{US}$  le temps qui s'écoule entre deux impulsions successives des ondes de pression.

L'amplitude des pulsions 6 des ondes de pression donnée en ordonnée à la figure 2 est l'amplitude moyenne de ces ondes qui ont en réalité une forme sinusoïdale. Par ondes de pression pulsées il y a, par conséquent, lieu d'entendre des ondes qui sont interrompues périodiquement, contrairement à des ondes de pression dites "continues" qui ne subissent pas d'interruption.

Lorsque, d'une façon générale, un liquide est soumis à une onde de pression intense de type  $P = P_A \cos(\omega t + \phi)$ , telle que  $P_A$  est de l'ordre de 2 à 10 bars (pour une fréquence de 20 kHz), ce liquide est le siège

- 10 -

d'un phénomène de cavitation. Par cavitation, on entend la naissance de bulles et leur évolution temporelle. La naissance des bulles se fait au départ de germes de cavitation eux-mêmes constitués de micro-bulles piégées dans les crevasses de micro-poussières. Ces germes croissent via le phénomène de diffusion rectifiée lorsqu'ils sont soumis alternativement à des compressions et des dépressions. La durée de vie des bulles dépendra de leur taille, ceci pour une fréquence donnée et une valeur donnée de  $P_A$ . Selon que la fréquence propre des bulles est supérieure ou inférieure à la fréquence excitatrice, on assistera soit au phénomène de cavitation stable, soit au phénomène de cavitation transitoire.

En condition de cavitation stable, la bulle oscille durant plusieurs dizaines de cycles, de manière non linéaire. Elle émet à son tour des ondes de pression qui se superposent aux ondes primaires issues du transducteur.

En condition de cavitation transitoire, les bulles perdent toute stabilité en un temps inférieur à un cycle. Leur rayon croît d'un facteur souvent supérieur à 10 en un temps très court. Ensuite, les bulles subissent un phénomène d'implosion associé à de fortes déformations. L'amplification de ces déformations conduit à une fragmentation des bulles. Si l'implosion de la bulle se produit au voisinage d'une surface solide, l'implosion est asymétrique. La bulle prend une forme lenticulaire avec une involution centrale. Le jet de liquide qui s'engouffre dans l'involution vient frapper la surface solide à une vitesse excédant 100 m/s. La conséquence de ces impacts est aisément observable : la surface solide est érodée et l'érosion se traduit par l'apparition de micro-trous (pitting). Si la surface solide est couverte d'une couche d'un matériau tel qu'un oxyde, cette couche est

- 11 -

arrachée. On observe aussi la fragmentation du solide si celui-ci se trouve initialement déjà sous forme de particules.

5 A proximité d'une bulle qui implose, le milieu est fortement perturbé en raison du phénomène de micro-écoulement (microstreaming). Par ailleurs, des ondes de choc se propagent dans le liquide lorsque la vitesse des parois de la bulle en implosion dépasse la vitesse du son. Suivant l'invention, il est important  
10 de réaliser que le phénomène de cavitation acoustique transitoire est à l'origine d'effets mécaniques fondamentalement différents de ceux que l'on peut obtenir par agitation même intense.

La sonoélectrochimie avec une sonotrode, agissant aussi comme électrode (la surface émettrice d'ondes ultrasonores étant simultanément la surface par laquelle s'effectue le transfert d'électrons) est donc  
15 elle aussi qualitativement différente de l'électrochimie en présence d'une agitation du bain ou encore de l'électrochimie dans un milieu parcouru par des ondes de pression lorsque ces ondes sont générées par tout autre système.  
20

De ce qui précède, il résulte donc que le fait que l'électrode à proximité de laquelle la poudre est formée soit en même temps génératrice d'ondes de  
25 pression combinée avec le fait que le courant d'électrolyse appliqué est pulsé, est entièrement différent au point de vue résultat de la combinaison d'un courant d'électrolyse continu avec des ondes de pression, par exemple.  
30

Il s'est, en effet, avéré que cette dernière combinaison n'a pratiquement aucune influence sur la réduction du diamètre des poudres obtenues.

Pour la production de poudres métalliques, l'électrode à proximité de laquelle cette poudre est  
35 formée, est la cathode. Cette dernière est avanta-

- 12 -

geusement réalisée en titane anodisé latéralement et est munie d'une gaine thermorétractable latérale.

Ce procédé est davantage illustré par l'exemple concret donné ci-après relatif à la production de poudres de cuivre.

### Exemple

Cet exemple a été réalisé dans une cellule d'électrolyse du type montré à la figure 1. Le bain électrolytique utilisé a été maintenu à une température de l'ordre de 30°C et avait la composition suivante : 30 g/l de  $\text{CuSO}_4$  et 150 g/l de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ce bain a été soumis à une électrolyse par un courant pulsé auquel étaient superposées des ondes ultrasonores pulsées déphasées par rapport au courant d'électrolyse, d'une manière telle que représentée à la figure 2. Les paramètres d'électrolyse étaient comme suit :

$$J_p \cdot T_{ON}^{EC} = 196 \text{ As/m}^2$$

$$J_{\text{moyen}} = 1960 \text{ A/m}^2$$

$$T_{ON}^{US} : 50 \cdot 10^{-3} \text{ s.}$$

$J_p$  est l'amplitude ou valeur maximale du courant pulsé d'électrolyse.

$T_{ON}^{EC}$  est la durée en secondes d'une pulsion de ce courant d'électrolyse.

$J_{\text{moyen}}$  est l'amplitude ou valeur moyenne de ce courant d'électrolyse correspondant à la formule :

$$J_{\text{moyen}} = J_p \frac{T_{ON}^{EC}}{T_{ON}^{EC} + T_{OFF}^{EC}}$$

$T_{ON}^{US}$  est la durée d'une pulsion des ondes ultrasonores.

$T_{OFF}^{EC}$  est la durée d'interruption entre deux pulsions consécutives du courant d'électrolyse.

$T_{OFF}^{US}$  est la durée d'interruption entre deux pulsions consécutives des ondes ultrasonores.

- 13 -

Ci-après est donné un tableau donnant un aperçu des différentes conditions dans lesquelles cette électrolyse a été réalisée. Dans ce tableau P(W) est la puissance de la source d'ultrasons en Watt.

5

Jp (A/m <sup>2</sup> )	T <sup>EC</sup> <sub>ON</sub>	T <sup>EC</sup> <sub>OFF</sub>	r <sup>c</sup> (%)	f(kHz)	P(W)
196.000	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	86	20,75	29
			91	20,76	66
			85	21,08	14
33.000	6.10 <sup>-3</sup>	9.410 <sup>-2</sup>	100	20,74	29
			100	21,02	9
			95	20,84	9
			93	20,87	36
19.600	10 <sup>-2</sup>	9.10 <sup>-2</sup>	88	21,18	35
			92	21,13	13
			98	20,88	9

10

La figure 3 montre la distribution granulométrique en volume de poudre obtenue.

Dans ce graphique, en ordonnée, on donne en pour-cent en volume la quantité de poudre, et en abscisse le diamètre correspondant en microns.

15

Comme on peut le constater, la poudre obtenue présente un diamètre sensiblement uniforme inférieur à 0,2  $\mu$  et essentiellement de l'ordre de 0,1  $\mu$ .

20

La poudre obtenue étant en suspension dans l'électrolyte, il suffit alors d'effectuer une saignée et de séparer l'électrolyte de la poudre pour obtenir un produit prêt à être séché et utilisé. L'électrolyte séparé de la poudre peut ensuite être recyclé.

25

Les techniques de séparation pouvant être appliquées sont notamment l'ultrafiltration, l'ultracentrifugation, la séparation électrostatique, la séparation magnétique, l'utilisation d'hydrocyclone, etc..

- 14 -

Etant donné qu'il s'agit de techniques connues en soi, il n'a pas été jugé utile de les décrire plus en détail.

Le dispositif pour la production de poudres ultrafines suivant l'invention, notamment pour la mise en oeuvre du procédé tel que décrit ci-dessus, comprend la cellule d'électrolyse 1 à haute densité de courant et au moins deux électrodes 3 et 4 destinées à plonger à une certaine distance l'une de l'autre dans le bain électrolytique 2 contenu dans cette cellule. Une des électrodes 3, qui, dans la forme de réalisation montrée à la figure 1, constitue la cathode, est connectée à un générateur d'ondes de pression 16 et notamment d'ondes ultrasonores, de manière à permettre d'émettre dans le bain électrolytique 2, des ondes de pression à partir de cette électrode 3 suivant la direction de déplacement des ions dans le bain électrolytique lors de l'électrolyse. De plus, des moyens connus en soi et non représentés à la figure 1, sont prévus pour créer entre les électrodes 3 et 4 un courant d'électrolyse pulsé.

Dans la forme de réalisation montrée à la figure 1, les électrodes 3 et 4 sont positionnées l'une au-dessus de l'autre dans la cellule d'électrolyse 1, la cathode 3 formant l'électrode supérieure.

De plus, des moyens, également connus en soi, sont prévus pour permettre de créer des ondes de pression pulsées qui sont déphasées par rapport au courant d'électrolyse pulsé.

La cellule d'électrolyse 1, telle que représentée à la figure 1, comprend un réservoir 7 à double paroi 8 dans lequel circule de l'eau thermostatisée permettant de maintenir la température sensiblement constante du bain électrolytique 2.

De plus, une ouverture d'entrée 9 pour l'électrolyte est prévue à proximité du fond du réservoir 7 et une ouverture de sortie 10 pour de



- 15 -

l'électrolyte épuisé est prévue légèrement en dessous du niveau 11 du bain électrolytique.

Le réservoir 7 est fermé par un couvercle 12 dans lequel est montée la cathode 3 ainsi qu'une électrode de référence 13, de plus une conduite 14 traverse ce couvercle pour s'étendre jusqu'à proximité du fond du réservoir 7 par lequel de l'azote peut être injecté dans le bain, cet azote pouvant quitter le réservoir 7 par un tuyau d'évacuation 15 également agencé dans le couvercle 12.

La cathode 3 est mise à la terre et est branchée sur le générateur d'ultrasons 16, comme déjà mentionné ci-dessus. Elle est constituée d'une sonde en titane 17 qui présente deux parties successives de section décroissante 18 et 19 en vue d'amplifier les ultrasons produits à la partie d'extrémité 19 de cette sonde.

Cette partie d'extrémité 19 présente une tête en titane 20 et est munie d'une gaine thermorétractable 21.

L'anode 4, qui s'étend à proximité du fond du réservoir 7, est raccordée à un potentiostat 22.

Il est bien entendu que l'invention n'est pas limitée à la forme de réalisation spécifique décrite ci-dessus du procédé et du dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé, mais que de nombreuses variantes peuvent être envisagées sans sortir du cadre de la présente invention, notamment en fonction de la nature des poudres à fabriquer.

Ainsi, il est possible de régler le diamètre des poudres par un choix judicieux des paramètres d'électrolyse, telle que la concentration des ions, la densité du courant, la fréquence des pulsations, etc.. De plus, au lieu d'utiliser la cathode pour la formation des poudres, de telles poudres pourraient également être obtenues à proximité de l'anode.

- 16 -

Comme déjà indiqué ci-dessus, le procédé suivant l'invention convient en pratique pour la fabrication de tout type de poudres métalliques ou non.

On peut par exemple citer la fabrication de  
5 poudres comme charge pour peinture, plastique et émaux,  
pour l'élaboration de pièces de forme par métallurgie  
des poudres, pour l'élaboration de catalyseurs à très  
grande surface spécifique, pour la production de poudres  
ultrafines magnétiques pour les enregistrements  
10 magnétiques, pour l'élaboration de fluides magnétiques  
par dispersion de poudres magnétiques ultrafines, etc..

Par ailleurs, le dispositif de fabrication  
utilisé peut comprendre une succession de cellules  
montées en parallèle, dans chacune desquelles deux ou  
15 plusieurs électrodes sont montées.

- 17 -

REVENDICATIONS

1. Procédé pour la production de poudres ultrafines, suivant lequel on forme, dans une cellule d'électrolyse (1) un bain électrolytique (2) dans lequel  
5 plongent des électrodes (3 et 4) et contenant des éléments en solution destinés à former les poudres susdites, un courant d'électrolyse pulsé à haute densité étant créé entre ces électrodes (3 et 4) et des ondes de pression étant émises à partir de l'électrode (3) à  
10 proximité de laquelle la poudre est formée, ce procédé étant caractérisé en ce que l'on crée entre les électrodes (3 et 4) un courant d'électrolyse pulsé auquel sont superposées les ondes de pression susdites.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise des ondes de pression pulsées.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisée en ce que l'on utilise des ondes de pression pulsées qui sont déphasées par rapport au  
20 courant d'électrolyse.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on applique, comme ondes de pression, des ondes ultrasonores.

5. Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on applique des ondes ultrasonores d'une fréquence de l'ordre de 20 à 25 kHz.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour la  
30 production de poudres métalliques, l'électrode (3) à proximité de laquelle cette poudre est formée est la cathode.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, pour la  
35 production de poudres oxydées, l'électrode (3) à

- 18 -

proximité de laquelle cette poudre est formée est l'anode.

5 8. Procédé suivant la revendication 6, caractérisé en ce que l'on utilise une cathode (3) en titane anodisé latéralement munie d'une gaine thermorétractable latérale (21).

10 9. Dispositif pour la production de poudres ultrafines, notamment pour la mise en oeuvre du procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une cellule d'électrolyse à haute densité de courant (1) et au moins deux électrodes (3 et 4) destinées à plonger à une certaine distance l'une de l'autre dans un bain électrolytique (2) contenu dans la cellule (1), une des électrodes (3)  
15 étant connectée à un générateur d'ondes de pression (16) de manière à permettre d'émettre, dans le bain électrolytique (2), des ondes de pression à partir de cette électrode (3), suivant la direction de déplacement des ions dans le bain électrolytique (2) lors de  
20 l'électrolyse, des moyens étant prévus pour créer entre ces électrodes un courant d'électrolyse pulsé.

10. Dispositif suivant la revendication 9 caractérisé en ce que le générateur d'ondes de pression (16) est un générateur d'ultrasons.

25 11. Dispositif suivant l'une ou l'autre des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que les électrodes (3 et 4) sont positionnées l'une au-dessus de l'autre dans la cellule d'électrolyse.

30 12. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 9 à 11, caractérisé en ce que des moyens sont prévus pour créer des ondes de pressions pulsées qui sont déphasées par rapport au courant d'électrolyse pulsé.

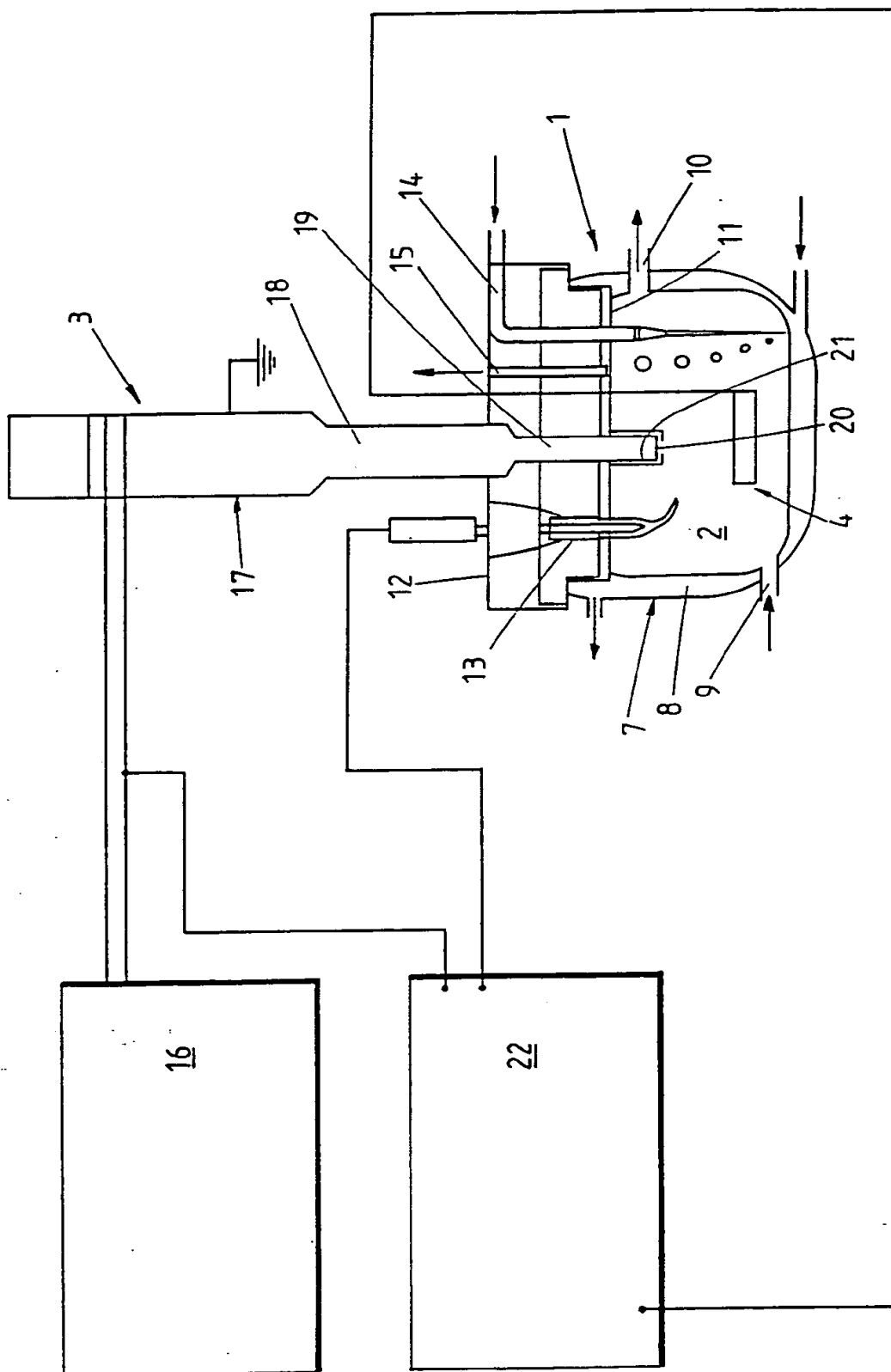
35 13. Dispositif suivant l'une quelconque des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que la cellule d'électrolyse (1) présente à l'un de ses côtés latéraux

- 19 -

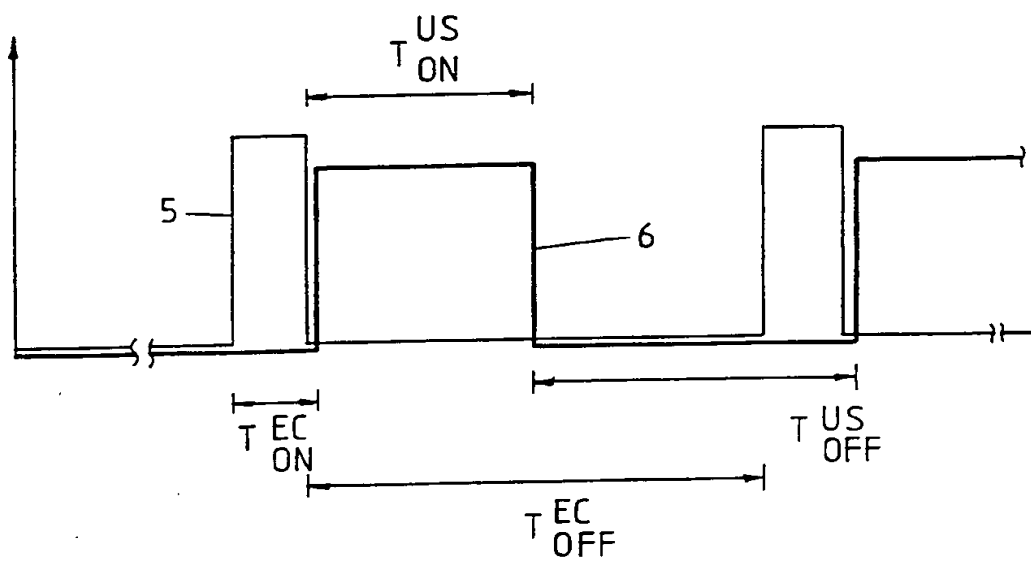
5 une ouverture d'entrée (9) pour de l'électrolyte destiné à être soumis à l'électrolyse et à son côté opposé par rapport aux électrodes une ouverture de sortie (10) pour de l'électrolyte épuisé contenant la poudre formée, de manière à permettre un fonctionnement sensiblement continu du dispositif.

10 14. Dispositif suivant la revendication 13, caractérisé en ce que l'ouverture d'entrée (9) est prévue à proximité du fond de la cellule (1), l'ouverture de sortie (10) étant agencée légèrement en dessous du niveau (11) du bain électrolytique (2).

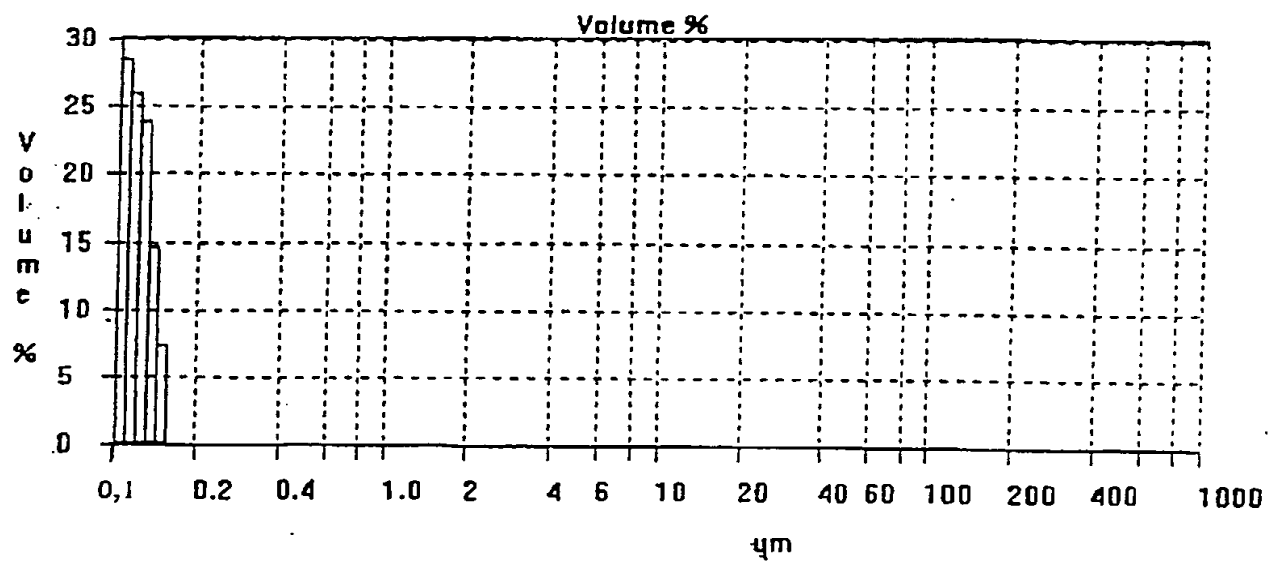
1 / 3



**Fig.1**

**Fig. 2**

3/3

**Fig.3**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/BE 95/00050

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C25C5/00 C25B1/00 C25C5/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C25C C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 8, 20 August 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58500, MYALKOVSKII V. V. 'STRUCTURE OF FINE ELECTROLYTIC IRON PARTICLES' see abstract & POROSHK. METALL., vol. 5, 1984 KIEV, page 1-6 ---	1
A	DATABASE WPI Week 7412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-22321 & SU, A, 386 711 (NOVOCHERKASS POLYTECHNIC) , 25 October 1973 see abstract --- -/-	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 1995

Date of mailing of the international search report

28.09.95

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Groseiller, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/BE 95/00050

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,0 156 721 (SOCIETE DE PROMOTION DES PROCEDES) 2 October 1985 see page 12; claim 2 ---	1
A	DE,A,27 18 819 (ACCUMULATORENWERK HOPPECKE CARL ZOELLNER & SOHN) 14 September 1978 -----	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Application No

PCT/BE 95/00050

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-156721	02-10-85	FR-A- 2561265 AU-B- 572638 AU-A- 4064685 WO-A- 8504195 JP-T- 61501998 US-A- 4676877	20-09-85 12-05-88 11-10-85 26-09-85 11-09-86 30-06-87
DE-A-2718819	14-09-78	NONE	

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Depôt Internationale No  
PCT/BE 95/00050

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 6 C25C5/00 C25B1/00 C25C5/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C25C C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 101, no. 8, 20 Août 1984 Columbus, Ohio, US; abstract no. 58500, MYALKOVSKII V. V. 'STRUCTURE OF FINE ELECTROLYTIC IRON PARTICLES' voir abrégé & POROSHK. METALL., vol. 5, 1984 KIEV, page 1-6	1
A	DATABASE WPI Week 7412 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-22321 & SU,A,386 711 (NOVOCHERKASS POLYTECHNIC) , 25 Octobre 1973 voir abrégé	1

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 Septembre 1995

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28.09.95

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Groseiller, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Internationale No  
PCT/BE 95/00050

## C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP,A,0 156 721 (SOCIETE DE PROMOTION DES PROCEDES) 2 Octobre 1985 voir page 12; revendication 2 ----	1
A	DE,A,27 18 819 (ACCUMULATORENWERK HOPPECKE CARL ZOELLNER & SOHN) 14 Septembre 1978 -----	

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dém. Internationale No

PCT/BE 95/00050

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP-A-156721	02-10-85	FR-A- 2561265	20-09-85
		AU-B- 572638	12-05-88
		AU-A- 4064685	11-10-85
		WO-A- 8504195	26-09-85
		JP-T- 61501998	11-09-86
		US-A- 4676877	30-06-87
-----			
DE-A-2718819	14-09-78	AUCUN	
-----			